



2,000円

特許願 A

昭和48年10月9日

特許庁長官 斎藤 英 彦 殿



1. 発明の名称

ジボウタン セイソウホウ
脂防酸の製造法

2. 発明者

住所 新潟市西田町3-410

氏名 フジイ 幸夫

方式
審査

3. 特許出願人

住所 (〒100) 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

名称 (446) 三菱瓦斯化学株式会社

代表者 志村 義一

(電話番号 283-5125~5130)



4. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 願書 副本 1通
- (3) 図面 1通



明 細 書

1. 発明の名称

脂防酸の製造法

2. 特許請求の範囲

オレフィン、一酸化炭素及び水を、第Ib族金属の1価化合物及び沸化触媒-水よりなる触媒の存在下ヘロゲン化炭化水素溶液中で反応させることを特徴とする脂防酸の製造法

3. 発明の詳細な説明

本発明はオレフィンと一酸化炭素と水を反応させて脂防酸を製造する方法に関する。

オレフィンと一酸化炭素を強酸性触媒存在下高圧下で反応させ、次いで反応生成物を水と接触させて原料オレフィンより炭素数が1個増加したカルボン酸を製造する方法はコック反応として知られている(特公昭30-3362)。しかしこの方法によれば反応後大量の水で処理することにより触媒は失活し、これを再生、再使用するに著しい困難を伴う。これを解消す

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 50-62927

④3公開日 昭50.(1975) 5.29

②1特願昭 48-113483

②2出願日 昭48.(1973) 10.9

審査請求 未請求 (全3頁)

庁内整理番号 7308 4A

6656 43 7308 4A

6656 43

⑤2日本分類

16 B61

16 B601

139G3

139G31

⑤1Int.Cl?

C07C 51/14

C07C 53/22

B01J 23/72

B01J 23/48

る為 BF_3-H_2O 系触媒を使用する方法が提案され、この方法によれば反応により消費される化学量論量の水を適宜添加することにより触媒の再生操作を伴うことなく、生成物を分離するのみで繰り返し反応を継続することが出来る(特公昭33-4230)。又、硫酸- Cu_2O 系触媒を使用してオレフィンと一酸化炭素を反応させるとき、反応に要する圧力を大巾に低下し得ることも見出されている(日本化学会春季講演予稿集、1738頁、1972年)。この報告は硫酸中の第一銅が、アルコールの添加により一酸化炭素を異常に吸収する現象が見出されたことに基づくものであり、コック反応とは別異の反応と考えられているが、触媒に硫酸を使用している為反応終了後多量の水を加えないと目的とする脂防酸を取得できないという欠点は依然として残っている。

本発明者は酸化第一銅の如き第Ib族金属の1価化合物及び BF_3-H_2O 系触媒の存在下オレフィン、一酸化炭素及び水を反応させて脂防酸

を製造する方法について研究を進めたが、このままでは反応生成物が触媒系 ($\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) に溶解し、生成物の分離回収が極めて困難なところを見出し検討の結果、反応系にヘロゲン化炭化水素を溶媒として加えることにより反応生成物である脂肪酸は選択的に溶媒中に溶解し、触媒層と溶媒層を層分離することによって容易に脂肪酸を反応系から分離し得る本発明に到達した。即ち本発明はオレフィン、一酸化炭素及び水を第Ⅰb族金属の1価化合物及び昇化酸素-水系触媒の存在下ヘロゲン化炭化水素溶媒中で反応させることによる。

本発明において使用する第Ⅰb族金属化合物としては銅、銀、金の化合物であり、酸化第一銅、硫酸第一銅、硝酸第一銅、酸化第一銀、硫酸第一銀、酸化第一金等が挙げられる。これらの添加量は反応すべきオレフィン1モルに対し0.1~0.5モル程度である。又 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系触媒は水1モルに対し BF_3 0.4~1.0、好ましくは0.7~1.0の比率のものを反応すべきオレ

フィン1モルに対し BF_3 として1~10モル程度加える。水の量が多くなると触媒能が劣化し、足りないときは脂肪酸が生成しないので、水が消費されるに伴い化学量論量の水を補充し、反応中常に上記の範囲に維持することが必要である。

本発明において使用し得るオレフィンとは、ブチレン、ペンテン、ヘキセン、オクタエン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン(これらの各種異性体を含む)等である。

オレフィン、一酸化炭素及び水を反応させるときの反応条件は圧力0~50気圧、好ましくは0~20気圧、温度-20~80℃、好ましくは0~50℃である。オレフィンがガス状で吹込んで良く、反応溶媒に溶解して注入しても良い。

本発明において溶媒として使用するヘロゲン化炭化水素としては $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の脂肪族、脂環族、芳香族炭化水素のヘロゲン化合物が広く使用出来、特にクロロベンゼン、ブロモベンゼン、

フルオロベンゼン、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラクロロエタン等が好ましい。

溶媒にヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類を使用したときは生成せる脂肪酸が比較例の如く触媒層に残存する量が多くなるばかりでなく、触媒の再使用によりその量は更に蓄積し触媒活性を低下させる。

本発明によれば反応生成物を溶媒層に選択的に溶解することにより生成物の回収を容易にし、更に触媒層中に生成物が蓄積して堆積されることもない為触媒の再使用時における活性低下を防止することが出来、極めて好都合である。

実施例 1

200gの三口フラスコに Cu_2O 2g、溶剤50ml、 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.4g (0.5モル) 及び水を、 $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 比0.9の割合にして加え、十分攪拌しながら30℃で一酸化炭素を常圧下5g及びジイソブチレン0.1モルを吹込み反応

させた。反応終了後生成物を触媒層と溶媒層に層分離し、各層に含まれる脂肪酸量を測定した結果は第1表の如くである。

第1表

溶 媒	触媒層中の脂肪酸量 Xg	溶媒層中の脂肪酸量 Yg	$Y/X + Y$
クロロベンゼン	214	1177	845
ブロモベンゼン	216	990	825
実 例 クロロホルム	066	1090	944
施 ジクロロメタン	028	251	965
例 1g, 2, 2-アトラクロエタン	059	066	935
クロルシクロヘキサン	154	205	823
比較例 シクロヘキサン	885	511	545
メシチレン	423	257	620

実施例 2

実施例1において Cu_2O の代わりに Ag_2O を

用いた以外は全て同じ条件でシクロヘキサンとクロロベンゼンを触媒として使用し反応させた結果を第2表に示す。

第2表

	触 媒	触媒層中の脂肪族量 X%	触媒層中の脂肪族量 Y%	$Y/X + Y\%$
実施例	クロロベンゼン	0.01	8.19	98.8
比較例	シクロヘキサン	2.1	3.28	60.8

ここでシクロヘキサンを触媒とした場合、触媒層と触媒層以外に更に中間層が生じ、ここに脂肪族39.9%が存在した。

実施例 3

実施例1においてオレフィンとしてオクタン-1を用いた以外は全て同じ条件でメシチレンとクロロベンゼンを触媒として使用し反応させた結果を第3表に示す。

第3表

	触 媒	触媒層中の脂肪族量 X%	触媒層中の脂肪族量 Y%	$Y/X + Y\%$
実施例	クロロベンゼン	0.08	6.28	98.8
比較例	メシチレン	0.26	3.64	95.5

特許出願人

三菱瓦斯化学株式会社

代 表 者 有 限 公 司